Ueber die

Einführung von Acylen

in den

Benzoylessigäther

von

Adolph Bernhard.

Ueber die

Einführung von Acylen

in den

Benzoylessigäther.

Inaugural-Dissertation

der

hohen Facultät der University of Chicago

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Adolph Bernhard.

Chicago 1894.

Es gereicht mir zum Vergnügen

Herrn Professor J. U. Nef

für seine freundliche Leitung bei Ausführung der hier beschriebenen Versuche meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550820_0061

Ueber die Einführung von Acylen in den Benzoylessigäther.

W. H. Perkin jun.[1]) hat in einer Reihe von Versuchen die Analogie zwischen dem zuerst von v. Baeyer[2]) und von ihm aus Phenylpropiolsäureäther bereiteten Benzoylessigäther und dem Acetessigäther nachgewiesen. So stellte derselbe durch Einwirkung von Alkyljodüren auf die Natriumverbindung die mono- und die dialkylirten Benzoylessigäther dar und zeigte, dass dieselben, sowie auch der Benzoylessigäther, sowohl der Säure- als auch der Ketonspaltung fähig sind. Die Reaction zwischen den Acylhaloïden und den Metallverbindungen des in Rede stehenden β-Ketonsäureesters wurde von Perkin weniger eingehend untersucht. Aus Benzoylchlorid und Natriumbenzoylessigäther erhielt er zwar den Dibenzoylessigäther[3]); allein, dass bei dieser Reaction auch neutrale Producte entstehen, entging ihm.

[1]) Journ. chem. Soc. **45**, 174; **47**, 240, 262; **49**, 154.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2705; **16**, 2128.
[3]) Journ. chem. Soc. **59**, 1000.

Der Acetessigäther liefert, wie die Arbeiten von Nef[4]), Claisen[5]), v. Pechmann[6]) und Michael[7]) beweisen, mit Acyl- resp. Carboxyäthylhaloïden und Essigsäureanhydrid ausser den am Kohlenstoff acylirten Derivaten auch solche, in welchen die eingeführte Gruppe an Sauerstoff gebunden ist. Von dem Benzoylessigäther liess sich, auf Grund der von Nef vertretenen Anschauungen, ganz dasselbe Verhalten voraussehen. Ich habe deshalb, unter der Leitung des Herrn Professor Nef, die Einwirkung von Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Chlorameisenäther auf die Metallverbindungen, und von Essigsäure- und Benzoësäureanhydrid auf den freien Benzoylessigäther näher untersucht. Die Resultate dieser Arbeit lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Der Benzoylessigäther ist in seinem Gesammtverhalten dem Acetessigäther vollkommen analog.

2) Es besteht eine vollständige Analogie zwischen der Einwirkung von Säureanhydriden auf die β-Ketonsäureäther und der von Acylchloriden auf ihre Metallverbindungen.

3) Die diacylirten Derivate der β-Ketonsäureäther und der 1,3-Diketone entsprechen der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix} \text{R-C-O-COR}^{8}) \\ \| \\ \text{R'CO-C-COR} \end{matrix},$$

während den dialkylirten Derivaten die Formel

$$\begin{matrix} \text{RCO} \\ | \\ \text{ROOC-CR}_2 \end{matrix}$$

zukommt[9]).

Von Interesse ist die von Claisen und Lowman[10]) entdeckte Darstellungsweise des Benzoylessigäthers aus Benzoëäther, Natriumäthylat und Essigäther gemäss der Gleichung

---

[4]) Liebig's Annalen **266**, 52—138; **276**, 200.

[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1760.

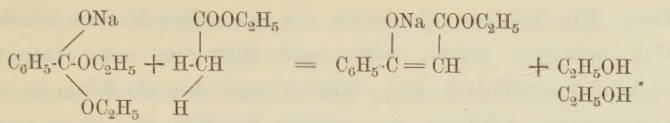
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1040.

[7]) Journ. f. pract. Chem. [2] **37**, 473; **45**, 580.

[8]) R = Alkyl; R' = Alkyl, oder Oxyalkyl, wie OC_2H_5.

[9]) J. Wislicenus, Liebig's Annalen **186**, 187; Perkin, loc. cit.

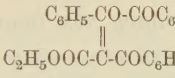
[10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 653.



Es ergiebt sich hieraus die Formel

$$C_6H_5C(ONa)=CHCOOC_2H_5$$

für den Natriumbenzoylessigäther, welcher mit der durch Einwirkung von Natriumdraht auf eine ätherische Lösung des Benzoylessigäthers entstehenden Metallverbindung identisch ist; dies folgt aus der Thatsache, dass sich aus letzterer mit Benzoylchlorid ein Benzoat von der Formel



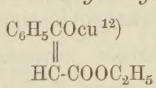
bildet.

Experimenteller Theil.

Der in den nachstehenden Versuchen angewandte Benzoylessigäther war ein Kahlbaum'sches Präparat. Es wurde nur die Fraction in Arbeit genommen, welche unter 10—12 mm Druck bei 147—149° siedete.

Den in der Literatur[11]) angegebenen Eigenschaften ist noch hinzuzufügen, dass sich der Benzoylessigäther mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliren lässt.

Kupferbenzoylessigäther,



Die Kupfersalze des Benzoylessigäthers und seiner α-Acyl-Abkömmlinge, wie Dibenzoylessigäther, Benzoylacetessigäther, Benzoylmalonsäureäther, lassen sich fast quantitativ gewinnen, wenn man in eine alkoholische Lösung des Esters wässriges Kupferacetat unter fortwährendem Umschütteln einfliessen

[11]) Baeyer und Perkin jun., loc. cit.

[12]) cu = $^1/_2$ Atom Cu.

lässt. Die Kupferverbindungen der genannten Körper scheiden sich entweder sofort, oder nach kürzerem oder längerem Stehen krystallinisch aus. Die Menge des als Lösungsmittel angewandten Alkohols ist auf die Reinheit des Kupfersalzes und auf die Geschwindigkeit seines Auskrystallisirens von Einfluss. Löst man den Aether in zu wenig Alkohol, so fällt er beim Zusatz der Kupferacetatlösung zum Theil unverändert aus und es bedarf anhaltenden, kräftigen Schüttelns zur vollständigen Ueberführung in die Kupferverbindung; wendet man zu viel Alkohol an, so schlägt das Kupfersalz sich erst nach längerem Stehen oder nach Zugabe von Wasser nieder. Auch durch blosses Umrühren von Benzoylessigäther, Benzoylacetessigäther, Benzoylmalonsäureäther in wässrigem Kupferacetat lassen sich deren Kupferverbindungen darstellen. Letztere Bildungsweise wurde zuerst von Herrn Dr. R. S. Curtiss im hiesigen Laboratorium am Acetessigäther beobachtet.

Bei der Ueberführung des Dibenzoylessigäthers (welcher fest und in kaltem Alkohol schwierig löslich ist) in sein Kupfersalz ist die Gegenwart von viel heissem Alkohol unerlässlich.

Kupferbenzoylessigäther wurde zuerst von Feist[13]) dargestellt und beschrieben. Die Verbindung schmilzt, aus Benzol umkrystallisirt, bei 180°.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kupferbenzoylessigäther.

Bringt man Kupferbenzoylessigäther, in reinem über Natrium getrocknetem Aether suspendirt, mit Benzoylchlorid zusammen, so tritt nach kurzer Zeit Umsetzung ein, was sich an der Dunkelfärbung des Gemisches zu erkennen giebt.

Zur Vollendung der Reaction erwärmt man etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler und destillirt sodann das Lösungsmittel langsam ab. Der Rückstand wird mit Aether und Wasser in einen Scheidetrichter gespült und mit verdünnter

[13]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3737.

Schwefelsäure durchgeschüttelt, nicht gelöstes Kupferchlorid filtrirt man ab. Die letzten Spuren von Säure werden durch Waschen mit Wasser entfernt. In der so behandelten ätherischen Lösung befinden sich vier Producte: α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther, Benzoylessigäther, β-Benzoyloxyisozimmtäther und α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther. Die Trennung dieser Verbindungen geschieht nach dem von Nef[14]) wiederholt beim Acetessigäther angewandten Verfahren.

Dibenzoylessigäther = α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther,

$$\begin{array}{l} C_6H_5COH \\ \| \\ C_6H_5OOC\text{-}C\text{-}COC_6H_5 \end{array}.$$

Zur Isolirung dieser Substanz schüttelt man die ätherische Lösung des Reactionsgemisches wiederholt mit verdünnter, eiskalter Soda, bis letztere nichts mehr aufnimmt. Die Sodaextracte lässt man nach nochmaligem Waschen mit frischem Aether in kalte, verdünnte Schwefelsäure einfliessen, wobei sich der α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther in festem Zustande abscheidet. Derselbe kann direct abfiltrirt werden. Zweckmässiger ist es, den Niederschlag mit Aether aufzunehmen und ihn zur Entfernung geringer Mengen Benzoësäure in ätherischer Lösung mit kaltem wässrigem Natriumbicarbonat zu behandeln. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers erhält man die Verbindung in Form kleiner, weisser Nadeln. Der α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther ist in Bezug auf Krystallform (Nadeln), Schmelzpunkt (112°) und Löslichkeit mit dem von W. H. Perkin jun. und Stenhouse[15]), aus Natriumbenzoylessigäther und Benzoylchlorid bereiteten Dibenzoylessigäther identisch. Eine alkoholische Lösung des Körpers giebt, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, Rothfärbung. Mit Brom liefert derselbe den weiter unten beschriebenen α-Bromdibenzoylessigäther. Die Kupferverbindung

[14]) Liebig's Annalen **266**, 98, 102, 105; **276**, 200; **278**, 59.
[15]) Journ. chem. Soc. **59**, 1000.

(siehe oben beim Kupferbenzoylessigäther) krystallisirt aus heissem Alkohol in bei 221° schmelzenden Nadeln. In Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist sie leicht, in Aether und kaltem Alkohol schwer löslich, unlöslich in Ligroïn.

Eine Analyse gab folgende Zahlen:

0,1846 g gaben 0,4473 CO_2 und 0,0809 H_2O.
0,6772 g „ nach der Methode von Walker[16]) 0,0835 Cu_2S.

	Berechnet für $C_{36}H_{30}O_8Cu$	Gefunden
C	66,15	66,09
H	4,59	4,87
Cu	9,65	9,83

α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther,

$$C_6H_5COOCC_6H_5$$
$$\|$$
$$C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COC_6H_5$$

Der mit Soda behandelten, ursprünglichen ätherischen Lösung wird zurückgebildeter Benzoylessigäther durch wiederholtes Ausschütteln mit kalter, verdünnter Natronlauge entzogen. Die Natronextracte lässt man, nachdem sie mit frischem Aether gewaschen worden sind, sofort in kalte, verdünnte Schwefelsäure fliessen. Das ausgeschiedene Oel wird mit Aether extrahirt, über Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade vom Aether befreit. Der Benzoylessigäther lässt sich vermittelst seiner violett fluorescirenden Eisenchloridreaction und durch Ueberführen in sein charakteristisches Kupfersalz identificiren.

Die ursprüngliche ätherische Lösung, in welcher sich jetzt nur noch neutrale Producte befinden, wird über Chlorcalcium getrocknet. Der vom Aether befreite Rückstand ist ein bräunliches, schweres Oel, dem geringe Mengen Chlorbenzoyl anhaften. Um letzteres zu entfernen, behandelt man es mit Wasserdampf. Im Destillat lassen sich Benzoësäure und Benzoëäther (aus Benzoylchlorid und im Aether enthaltenen

[16]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3246.

Alkohol gebildet) nachweisen. Aus dem getrockneten, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Antheile scheidet sich beim Uebergiessen desselben mit Alkohol und Kratzen mit einem Glasstabe der α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther als weisses amorphes Pulver aus. Derselbe wird abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Mutterlauge liefert nach langem Stehen an einem kühlen Orte eine weitere Ausbeute der festen Verbindung.

0,1818 g, bei 90° getrocknet und mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,4996 CO_2 und 0,0874 H_2O.

	Berechnet für $C_{25}H_{20}O_5$ Disubst.-Product	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$ Monosubst.-Product	Gefunden
C	75	72,97	74,94
H	5	5,40	5,34

Der α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther schmilzt bei 98°; er ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und heissem Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Aus heissem Alkohol scheidet sich der Körper beim Erkalten amorph oder in tropfenartigen Gebilden aus; beim langsamen Verdunsten seiner ätherischen Lösung erhält man ihn in der Form dicker Prismen. Die Verbindung zeichnet sich durch ihre grosse Beständigkeit aus. Wässriges Natron zersetzt sie selbst beim Erwärmen nur langsam. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung, erst nach langem Stehen tritt allmählich Rothfärbung ein, was auf eine Zersetzung der Substanz hindeutet.

Mit der berechneten Menge Natriumäthylat (ein Molekül) bei Gefriertemperatur behandelt, liefert der α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther Benzoëäther, α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther und geringe Mengen Benzoësäure. Benzoëäther wurde an seinem Geruch erkannt; Benzoësäure an ihrem Schmelzpunkt und mittelst Ueberführung in Benzoëäther. Der erhaltene α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther schmolz bei 110° und lieferte mit Kupferacetat die charakteristische Kupferverbindung vom Schmelzpunkt 220—221°.

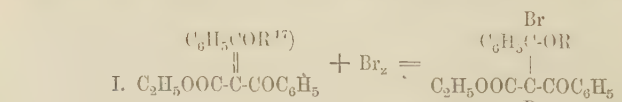
Phenylhydrazin (ein Molekül) spaltet den α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur in Benzoylphenylhydrazin (Schmelzp. 167—168°) und α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther.

Eine Lösung des α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäthers in Kohlenstofftetrachlorid bei —15° mit der berechneten Menge Brom (zwei Atome) versetzt, bleibt längere Zeit roth gefärbt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels unter vermindertem Druck oder in offener Schale an der Luft spaltet sich reichlich Benzoylbromid ab, und es hinterbleibt ein fester Körper, der sich als α-Bromdibenzoylessigäther erwies. Derselbe ist in allen organischen Lösungsmitteln ausser kaltem Ligroïn leicht löslich. Die Verbindung krystallisirt aus heissem Ligroïn (70—80°), dem man etwas Benzol zusetzt, in länglichen Tafeln vom Schmelzp. 109—110°. Lässt man eine ätherische Lösung derselben sehr langsam verdunsten, so erhält man flache Prismen.

0,1960 g gaben 0,4133 CO_2 und 0,0738 H_2O.
0,2537 g „ mit Kalk geglüht und nach der Methode von Volhard bestimmt, 0,05424 Br.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4Br$	Gefunden
C	57,60	57,51
H	4,00	4,18
Br	21,33	21,38

Der α-Bromdibenzoylessigäther lässt sich ebenfalls in ähnlicher Weise aus obigem α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther und aus dem weiter unten beschriebenen α-Benzoyl-β-acetoxyzimmtäther durch Zugabe der berechneten Menge (zwei Atome) Brom erhalten. Die Reaction verläuft nach dem Schema:



Unbeständiges Dibromid.

17) R = H, -$COCH_3$ oder -COC_6H_5.

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c} \text{Br} \\ C_6H_5COR \\ | \\ C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COC_6H_5 \\ \text{Br} \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5CO \\ | \\ C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COC_6H_5 \\ \text{Br} \\ \alpha\text{-Bromid.} \end{array} + RBr$$

Der α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther kann auch durch Behandlung des Kupfer- oder Natriumsalzes des α-Benzoyl-β-oxyzimmtäthers mit Benzoylchlorid dargestellt werden. Die Verbindung entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumbenzoylessigäther.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass das bei 98° schmelzende neutrale Reactionsproduct von Benzoylchlorid auf Kupfer- beziehungsweise Natriumbenzoylessigäther das dibenzoylirte Derivat ist. Der Umstand, dass sich mittelst Natriumäthylats, Phenylhydrazins und Broms eine Benzoylgruppe eliminiren lässt mit Intactlassung der beiden übrigen Benzoylradicale, spricht zu Gunsten der Formel

$$\begin{array}{c} \text{I.} \\ C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \| \\ C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COC_6H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \text{II.} \\ C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5CO\text{-}C\text{-}COOC_2H_5 \end{array}.$$

Die Gründe, welche die Configuration I wahrscheinlicher machen, sollen später eingehender erläutert werden. Das neutrale Rohproduct, das bei der Behandlung von Kupferbenzoylessigäther mit Benzoylchlorid entsteht, enthält neben α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther ein schweres Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Man findet dasselbe in dem alkoholischen Filtrat von der bei 98° schmelzenden Verbindung. Es gelang nicht, dieses Oel analysenrein zu erhalten; bei der Destillation im Vacuum (12 mm Druck) trat vollständige Zersetzung ein. Nef[18]) isolirte aus dem analogen Einwirkungsproduct von Benzoylchlorid auf Kupferacetessigäther durch Destillation im luftverdünnten Raume den β-Benzoyloxyisocrotonsäureäther. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass das

[18]) Liebig's Annalen **276**, 203.

soeben erwähnte neutrale Oel grösstentheils aus dem Benzoat des Benzoylessigäthers besteht. Demselben käme die Formel

$$C_6H_5COCOC_2H_5$$
$$|$$
$$HC\text{-}COOC_2H_5$$

zu.

Aus 10 g Kupferbenzoylessigäther und 12,6 g (vier Moleküle) Benzoylchlorid wurden 4 g α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther, 1,5 g Benzoylessigäther und 5 g neutrale Producte erhalten. Letztere bestanden aus etwa gleichen Theilen α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther und β-Benzoyloxyisozimmtäther.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumbenzoylessigäther.

Wie bereits hervorgehoben, hat W. H. Perkin jun.[19]) durch Zusammenbringen von Benzoylchlorid mit Natriumbenzoylessigäther den Dibenzoylessigäther erhalten, die neutralen Producte, welche sich in nicht unerheblicher Menge bilden, hat er hingegen gänzlich übersehen. Bei Wiederholung des Versuches wurde im Wesentlichen nach seiner Angabe verfahren.

In eine Lösung von 20 g Benzoylessigäther in absolutem Aether wurden 2,4 g Natrium gepresst und nach dem Verschwinden des Metalles 14 g (ein Molekül) Benzoylchlorid zugegeben. Nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden die Reactionsproducte nach dem bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kupferbenzoylessigäther angewandten Verfahren von einander getrennt. Der sodalösliche Antheil lieferte 12 g α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther; Natronlauge entzog dem Gemisch 2 g Benzoylessigäther. Der neutrale Rückstand wog 11 g und enthielt ungefähr gleiche Gewichtstheile α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther und β-Benzoyloxyzimmtäther.

Acetylchlorid und Kupferbenzoylessigäther.

Während Benzoylchlorid auf die Salze des Acetessigäthers und seiner Homologen hauptsächlich unter Bildung von C-benzoy-

[19]) Journ. chem. Soc. **59**, 1000.

lirten Derivaten einwirkt, verläuft mit Acetylchlorid[20]) die Hauptreaction im Sinne der directen Ersetzung des Metalls.

25 g Kupferbenzoylessigäther und 5,83 g ($^2/_3$ der berechneten Menge) Acetylchlorid lieferten 15 g β-Acetoxyisozimmtäther, 9 g Benzoylessigäther und 3 g α-Benzoyl-β-oxycrotonäther (Benzoylacetessigäther).

Darstellung und Trennung der genannten Producte geschehen, wie folgt: Kupferbenzoylessigäther wird in absolutem Aether suspendirt und mit $^2/_3$ der berechneten Menge Acetylchlorid versetzt. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur werden Aether und überschüssiges Chloracetyl in einem über Chlorcalcium getrockneten Luftstrome auf dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in Aether gelöst und wie oben beim Benzoylchlorid und Kupferbenzoylessigäther angegeben, behandelt.

α-Benzoyl-β-oxycrotonsäureäther = Benzoylacetessigäther,

$$\begin{array}{l} CH_3.COH \\ \| \\ C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COC_6H_5. \end{array}$$

Diese Verbindung, welche zuerst von Bonné[21]) dargestellt und untersucht wurde, findet man in den Sodaextracten bei Trennung obiger Reactionsproducte. Dieselbe wurde durch Ueberführen in ihr himmelblaues Kupfersalz vom Schmelzpunkt 223—224°, welches zuerst von James[22]), später von v. Pechmann[23]) beschrieben worden ist, identificirt. Vergleichshalber wurde die Kupferverbindung auch aus Natracetessigäther und Benzoylchlorid gewonnenem Benzoylessigäther vermittelst Kupferacetat dargestellt. Die beiden Kupfersalze erwiesen sich als vollkommen identisch.

[20]) Liebig's Annalen **276**, 222.
[21]) Liebig's Annalen **187**, 1.
[22]) Liebig's Annalen **226**, 220.
[23]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1046.

β-Acetoxyisozimmtäther,

$$C_6H_5COCOCH_3$$
$$\|$$
$$HC\text{-}COOC_2H_5$$

Der β-Acetoxyisozimmtäther ist neutraler Natur. Man findet ihn deshalb in der ursprünglichen ätherischen Lösung nach Ausziehen des Benzoylessigäthers mit Natronlauge. Derselbe stellt ein etwas gelblich gefärbtes Oel dar, welches unter 13 mm Druck bei 176° mit geringer Zersetzung siedet. Die Zersetzung ist am lebhaftesten am Anfang und gegen Ende der Destillation. Aus 14 g Rohproduct liessen sich 9 g Destillat gewinnen. Die mittlere Portion wurde besonders aufgefangen, in reinem Aether gelöst, nochmals mit Natronlauge behandelt und nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure für die Analyse verwendet.

Uebergiesst man den durch Destillation und durch nochmaliges Schütteln mit kalter, verdünnter Natronlauge gereinigten β-Acetoxyisozimmtäther bei —15° mit Ligroïn, so lässt sich derselbe durch Kratzen mit einem Glasstabe zum Erstarren bringen. Die sich ausscheidenden langen Nadeln schmelzen bei 27—28°. Man streicht dieselben auf einen kalten Thonteller, wäscht einige Male mit kaltem Ligroïn und trocknet sie im Vacuum über Schwefelsäure.

I. 0,1211 g krystallisirte Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,2932 CO_2 und 0,0696 H_2O.

II. 0,1915 g Substanz (nicht krystallisirt) gaben 0,4632 CO_2 und 0,1040 H_2O.

III. 0,1858 g Substanz (nicht krystallisirt) gaben 0,4496 CO_2 und 0,1030 H_2O.

	Berechnet für Monoacetat $C_{13}H_{14}O_4$	Berechnet für Diacetat $C_{15}H_{16}O_5$	Gefunden I.	II.	III.
C	66,66	65,21	66,02	65,96	65,99
H	5,98	5,8	6,38	6,03	6,16

Natriumäthylat (ein Molekül) spaltet bei 0° in alkoholischer Lösung sowohl die destillirte als auch die nicht destillirte

Substanz in Essigäther und in Natriumbenzoylessigäther (1,5 g Substanz angewandt).

Phenylhydrazin (ein Molekül) reagirt auf dieselbe in ätherischer Lösung unter Bildung von Acetylphenylhydrazin (Schmelzp. 127—128°) und Benzoylessigäther. Letzterer wurde in beiden Versuchen an der Fähigkeit, die ihm charakteristische Kupferverbindung zu liefern, erkannt.

Aus den Analysen wie aus den Spaltungsproducten geht hervor, dass die erhaltene Verbindung das Acetat des Benzoylessigäthers darstellt.

α-Benzoyl-β-acetoxycrotonäther,

$$\begin{array}{c} CH_3.COCOCH_3 \\ \| \\ C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COC_6H_5 \end{array}.$$

Versetzt man Kupferbenzoylacetessigäther, in Benzol suspendirt, mit der berechneten Menge (ein Molekül) Acetylchlorid, so färbt sich das Gemisch in der Kälte dunkel. Man erhitzt einige Stunden am Rückflusskühler im Oelbade auf 90° und destillirt sodann das Benzol ab.

Dem Rückstande wird nicht angegriffener Benzoylacetessigäther vermittelst Soda entzogen. Spuren von Benzol entfernt man mit Wasserdampf. Nach dem Behandeln mit verdünnter Natronlauge erhält man den α-Benzoyl-β-acetoxycrotonäther als ein braunes, nicht destillirbares Oel. Natriumäthylat spaltet ihn in der Kälte in Essigäther und Natriumbenzoylacetessigäther.

Der α-Benzoyl-β-Acetoxycrotonäther ist im Gegensatz zu dem α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther sehr unbeständig. Sehr verdünnte Natronlauge zersetzt ihn schon nach kurzem Stehen unter Gelbfärbung in seine Componenten. Mit Eisenchlorid giebt er in alkoholischer Lösung zuerst keine Färbung. Schon nach kurzer Zeit jedoch tritt Rothfärbung ein. Die Substanz wurde nicht analysirt, da sie nicht rein erhalten werden konnte.

Chlorkohlensäureäthyläther und Kupferbenzoylessigäther.

50 g Kupferbenzoylessigäther und 16 g ($^2/_3$ von zwei Molekülen) chlorkohlensaures Aethyl wurden in Benzollösung

sechs Stunden am Rückflusskühler auf 90—95° erwärmt. Darauf wurden Benzol und überschüssiges Chlorkohlensäureäthyl auf dem Oelbade abdestillirt, das restirende Oel in Aether gelöst und durch Filtriren vom Kupferchlorid getrennt. Behufs Zerstörung in den Aether eingegangener organischer Kupfersalze wurde die ätherische Lösung bis zum Verschwinden der Grünfärbung mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und successive mit kalter verdünnter Soda und Natronlauge erschöpft.

Benzoylmalonsäureäther,

$$C_6H_5COH$$
$$\|$$
$$C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COOC_2H_5$$

Der Benzoylmalonsäureäther scheidet sich beim Ansäuern obiger Sodaextracte in fast reinem Zustande als ein schwach gelblich gefärbtes Oel ab. Man nimmt denselben mit Aether auf und trocknet ihn über Chlorcalcium. Der Rückstand wog nach dem Entfernen des Aethers 32 g. Der Benzoylmalonsäureäther siedet unter 13 mm Druck constant bei 192—193° mit sehr geringer Zersetzung, wenn man für sorgfältigen Ausschluss von Feuchtigkeit bei allen Operationen Sorge trägt.

0,2219 g, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0.5136 CO_2 und 0.1237 H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_5$	Gefunden
C	63,63	63,13
H	6,06	6,20

Der Benzoylmalonsäureäther ist eine starke Säure; er löst sich in Soda auf und wird durch Zusatz von Mineralsäuren unverändert wieder ausgeschieden. Mit Eisenchlorid giebt er in alkoholischer Lösung Rothfärbung. Er löst sich in allen organischen Lösungsmitteln ausser Ligroïn. Mit Wasserdämpfen destillirt, zerfällt er glatt in Benzoylessigäther, Kohlensäure und Alkohol. Der Benzoylessigäther wurde an seinem Kupfersalz erkannt. Versetzt man den Benzoylmalonäther bei 0° mit einer möglichst concentrirten Lösung von Natriumäthylat in

absolutem Alkohol und fügt reinen, wasserfreien Aether hinzu, so fällt das Natriumsalz als feines, weisses Pulver aus. Mit Kupferacetat liefert dasselbe die dunkelgrüne Kupferverbindung, welche aus heissem, verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt, die bei 180° schmelzen. Das Kupfersalz ist etwas löslich in Aether, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in absolutem Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

0,1957 g gaben 0,4065 CO_2 und 0,0907 H_2O.
0,1872 g „ nach der Methode von Walker[24]), 0,0254 Cu_2S.

	Berechnet für $C_{28}H_{30}O_{10}Cu$	Gefunden
C	57,04	56,65
H	5,09	5,15
Cu	10,69	10,81

Natronlauge entzog der ätherischen Lösung des Reactionsgemisches 12 g Benzoylessigäther. Der neutrale Antheil wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Mit den Wasserdämpfen gingen Chlorameisenäther, Benzol und Benzoëäther in geringen Quantitäten über. Das nicht flüchtige Oel wog 7 g. Aus demselben liessen sich durch kräftiges Umrühren mit Alkohol 1,8 g eines festen Körpers isoliren, welcher, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bei 128—129° schmolz. Die Verbrennung gab Zahlen, welche auf den von W. H. Perkin jun.[25]) aus Natriumbenzoylessigäther und Jod dargestellten Dibenzoylbernsteinsäureäther stimmen.

I. 0,1400 g gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,3546 CO_2 und 0,0761 H_2O.
II. 0,1366 g gaben 0,3460 CO_2 und 0,0796 H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_6$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	69,11	69,08	69,09
H	5,77	6,00	6,47

[24]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3246.
[25]) Journ. chem. Soc. **47**, 263.

Das restirende neutrale Oel bestand grösstentheils aus dem unten zu besprechenden β-Carbäthoxyisozimmtäther. Da das ursprüngliche Reactionsgemisch bei der Behandlung mit Alkalien noch geringe Mengen von chlorkohlensaurem Aethyl enthielt, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich ein Theil des β-Carbäthoxyisozimmtäthers erst im Verlaufe letzterer Behandlungsweise gebildet hat. v. Pechmann[26]) erhielt durch blosses Schütteln einer Lösung des Acetessigäthers in Natronlauge mit Chlorameisenäther den β-Carbäthoxyisocrotonäther, während Nef[27]) bei der Einwirkung von chlorkohlensaurem Aethyl auf Kupferacetessigäther die Bildung neutraler Producte niemals beobachtet hat.

Natriumbenzoylessigäther und Chlorkohlensäureäthyläther.

Aus der Reaction zwischen chlorkohlensaurem Aethyl und Natriumbenzoylessigäther resultiren drei Producte: Benzoylmalonäther, Benzoylessigäther und β-Carbäthoxyisozimmtäther. Ausführung des Versuches und Trennung der Reactionsproducte geschahen wie folgt.

26 g Benzoylessigäther wurden in etwa der fünffachen Menge absoluten Aethers gelöst und mit 3,1 g drahtförmigem Natrium versetzt. Die Reaction ist eine sehr lebhafte, sodass für gute Kühlung Sorge getragen werden muss. Nach dem Verschwinden des Metalles wurde das gelöste resp. suspendirte Natriumsalz mit der berechneten Menge (15 g) Chlorameisenäthers übergossen und nach eintägigem Stehen das Gemisch einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Das Reactionsproduct wurde sodann mit Eiswasser durchgeschüttelt und die wässrige Lösung, welche stark alkalisch reagirte, im Scheidetrichter von der ätherischen Schicht getrennt. Nach dem Ansäuern liessen sich mit Aether 7 g Benzoylmalonäther extrahiren, welcher fast unzersetzt bei 192—193° unter 13 mm Druck siedete.

[26]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1047.
[27]) Liebig's Annalen **276**, 200.

Natronlauge entzog der ursprünglichen ätherischen Lösung 12 g Substanz, welche sich bei der Destillation unter vermindertem Druck als ein Gemisch von Benzoylessigäther und Benzoylmalonäther erwies. Unter 18 mm Druck gingen $7^1/_2$ g bei 155—195° und $2^1/_2$ g bei 195—197° über. Die höher siedende Fraction bestand aus reinem Benzoylmalonäther. Aus dem von 155—195° siedenden Antheile liessen sich vermittelst Soda etwa 2 g Benzoylmalonäther von dem Benzoylessigäther trennen.

β-Carbäthoxyisozimmtäther,

$$\begin{array}{c} C_6H_5CO.COOC_2H_5 \\ | \\ HC.COOC_2H_5 \end{array}.$$

Der neutrale Antheil des obigen Reactionsproductes wog 13 g. Etwa die Hälfte wurde unter vermindertem Druck destillirt. Unter 15 mm Druck ging die erste Fraction (0,5 g) bei 195—200° über, der Rest (2,5 g) siedete bei 200—202°. Bei der Destillation fand eine ziemlich starke Zersetzung des Körpers statt, welche sich durch sorgfältigen Ausschluss von Feuchtigkeit zwar verringern, jedoch keineswegs vollständig beseitigen liess. Im Kolben verblieb ein erheblicher Rückstand von Condensationsproducten.

Die bei 200—202° siedende Fraction wurde für die Analyse mit reinem Aether aufgenommen, mit kalter, verdünnter Natronlauge gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, und nach dem Abdampfen des Aethers einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen.

0,1912 g gaben 0,4428 CO_2 und 0,1080 H_2O.

	Berechnet für		Gefunden
	Monosubst.-Prod.	Dibsubst.-Prod.	
	$C_{14}H_{16}O_5$	$C_{17}H_{20}O_7$	
C	63,63	60,71	63,33
H	6,06	5,95	6,27

Der β-Carbäthoxyisozimmtäther ist ein dickes, gelblich gefärbtes Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig. Er giebt keine

Färbung mit Eisenchlorid. Erst nach längerem Stehen tritt die Farbenreaction des Benzoylessigäthers ein, was auf eine Spaltung des Körpers in seine Componenten hindeutet. Phenylhydrazin reagirt mit demselben in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur. Aus dem Reactionsgemisch liessen sich carbazinsaures Aethyl (Schmelzp. 79°, Heller[28]) fand den Schmelzp. 86—87°, Nef[29]) 82°, später 85°), 1-3-Diphenylpyrazolon (Schmelzp. 135°, Knorr[30]) giebt ihn zu 137° an) und Benzoylessigäther isoliren.

Ein Molekül Natriumäthylat in alkoholischer Lösung spaltet den β-Carbäthoxyisozimmtäther in der Kälte in Natriumbenzoylessigäther und kohlensaures Aethyl. Letztere Substanz wurde nicht identificirt. Der erhaltene Benzoylessigäther lieferte mit Kupferacetat das ihn charakterisirende Kupfersalz.

Versetzt man den β-Carbäthoxyisozimmtäther, in Kohlenstofftetrachlorid gelöst, bei —15° mit der berechneten Menge (2 Atome) Brom, so wird letzteres langsam absorbirt. Es findet reichliche Abspaltung von Bromwasserstoffsäure statt, besonders wenn man das Gemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen lässt. Nach dem Verdunsten des Kohlenstofftetrachlorids in offener Schale an der Luft hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Dasselbe wurde nicht näher untersucht.

Fasst man die Resultate der obigen Versuche zusammen, so findet man in ihnen eine weitere experimentelle Bestätigung der von Nef[31]) gegebenen Erklärung der Einwirkung von Säurechloriden auf die Salze der dem Acetessigäther analogen Verbindungen.

Als interessante Thatsache ist hervorzuheben, dass Chlorkohlensäureäther bei der Einwirkung auf Natracetessigäther hauptsächlich directe Ersetzung des Metalls bewirkt — d. h.

[28]) Liebig's Annalen **263**, 278.
[29]) Liebig's Annalen **266**, 107; **270**, 334.
[30]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2546.
[31]) Liebig's Annalen **266**, 109; **276**, 221; **277**, 63.

vorwiegend β-Carbäthoxyisocrotonäther erzeugt[32]), während er mit Natriumbenzoylessigäther fast gleiche Mengen von β-Carbäthoxyisozimmtäther (directe Ersetzung des Metalls) und Benzoylmalonäther (Addition) bildet.

Essigsäureanhydrid und Benzoylessigäther.

Bei der Einwirkung von Säureanhydriden auf die dem Acetessigäther ähnlichen Verbindungen gestalten sich die Verhältnisse ziemlich complicirt. Nachdem die Reaction einmal eingeleitet worden ist, vollzieht sich dieselbe in Gegenwart von freier Säure und zwar bei verhältnissmässig hoher Temperatur, in Folge dessen ganz erhebliche Zersetzungen stattfinden. Zudem tritt, wo möglich, eine weitergehende Acylirung der Ausgangssubstanz ein, sodass sich in dem Reactionsgemisch mehrere Producte vorfinden. Diese allgemeinen Bemerkungen werden durch nachstehende Versuche näher erläutert.

33 g Benzoylessigäther und 53 g (3 Moleküle) Essigsäureanhydrid wurden nach der Angabe Nef's[33]) 18 Stunden am Rückflusskühler auf 150°—160° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids in einem getrockneten Luftstrome, wobei das Thermometer gegen Ende der Operation auf 180° stieg, wurde das bräunliche Reactionsgemisch in Aether gelöst und successive mit kalter Soda und Natronlauge erschöpft. Die Sodalösung gab nach dem Ansäuern 9 g α-Benzoyl-β-oxycrotonäther, welcher mit Kupferacetat die bekannte Kupferverbindung vom Schmelzp. 224° lieferte. In die Natronlauge gingen 6 g Benzoylessigäther. Der neutrale Antheil wog nach dem Verjagen des Aethers 19 g. Derselbe wurde bei 12 mm Druck fractionirt. Zuerst gingen bei 80—85° 5 g eines Oeles über, das sich als Acetophenon erwies und unter gewöhnlichem Druck bei 200—202° siedete. Sodann stieg das Thermometer schnell auf 164°, wo sich ziemliche Zersetzung bemerklich machte. Durch rasches Destilliren gelang es, zwischen 164°

[32]) Liebig's Annalen **266**, 108; **276**, 213.

[33]) Liebig's Annalen **276**, 212, 222; **277**, 64.

und 175° mehrere Portionen aufzufangen, welche zusammen 8 g wogen und unter nur geringer Zersetzung siedeten. Weitaus der grössere Theil siedete bei 166—167°. Letzterer wurde in reinem Aether gelöst, mit kalter Natronlauge behandelt, getrocknet und analysirt. Starke Zersetzung gegen Ende der Destillation zwang zur Unterbrechung derselben.

0,2671 g, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,6518 CO_2 und 0,1484 H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_4$	Gefunden
C	66,66	66,55
H	6,00	6,17

Aus der Analyse geht hervor, dass die Verbindung das Acetat des Benzoylessigäthers darstellt. Dieselbe liess sich in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht zum Erstarren bringen. Eine Spaltung der nicht analysenreinen, jedoch destillirten Substanz mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bei 0° lieferte Essigäther, Spuren von Benzoësäure, Benzoylessigäther und α-Benzoyl-β-oxycrotonäther. Die beiden letzteren Körper wurden vermittelst ihrer bekannten Kupferverbindungen identificirt. Essigäther wurde an seinem Geruch erkannt. Das Auftreten des α-Benzoyl-β-oxycrotonäthers bei der Spaltung vermittelst Natriumäthylats ist dem Umstande zuzuschreiben, dass obiges neutrales Product ein Gemenge von β-Acetoxyisozimmtäther und α-Benzoyl-β-acetoxycrotonäther ist. Letztere Substanz lässt sich nicht unzersetzt destilliren; es werden jedoch geringe Mengen derselben bei der Destillation mit dem β-Acetoxyisocrotonäther übergetrieben. A. a. O. beschriebene Versuche bestätigen dies.

Das im Luftstrome abdestillirte überschüssige Essigsäureanhydrid wurde ebenfalls näher untersucht. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck destillirte eine Fraction bei 70 bis 80° über, welche deutlich nach Essigäther roch. Der grössere Theil siedete zwischen 110° und 120° und bestand aus Essigsäure. Die Menge des zurückgewonnenen Essigsäureanhydrids war eine verhältnissmässig geringe.

Seit Ausführung des obigen Versuches ist eine Arbeit v. Pechmann's[34]) erschienen, worin derselbe behauptet, der von Nef[35]) aus Essigsäureanhydrid und Acetessigäther erhaltene β-Acetoxyisocrotonäther „dürfte grösstentheils erst bei der Einwirkung der Natronlauge auf seine Componenten entstanden sein". Nun ist es allerdings richtig, wie der Versuch lehrte und wie auch nach einer früheren Arbeit v. Pechmann's[36]) zu erwarten ist, dass bei der Behandlung molekularer Gemenge Acetessigäther und Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung mit geringen Quantitäten Natronlauge, sodass zur gänzlichen Entfernung des Acetessigäthers viermaliges Ausschütteln nothwendig ist, der β-Acetoxyisocrotonäther bis zu 6 pCt. vom verarbeiteten Acetessigäther entsteht; allein entfernt man letzteren durch *einmaliges* Durchschütteln mit einer genügenden Menge Alkali, wie Nef das that, so bildet sich das Acetat nur spurenweise.

Um derartigen Einwänden gegen die Trennungsmethode der Einwirkungsproducte von Anhydrid auf Benzoylessigäther zu begegnen, wurde dieselbe wie folgt modificirt.

25 g Benzoylessigäther und 42 g Essigsäureanhydrid wurden 18 Stunden am Rückflusskühler auf 150—160° erhitzt. Das überschüssige Anhydrid wurde unter 30 mm Druck abdestillirt. Die letzten Spuren desselben wurden durch einstündiges Kochen mit wasserfreiem Alkohol und zwölfstündiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur zerstört. Alkohol und Essigäther wurden im Vacuum abdestillirt. Jetzt erst wurde mit Alkalien behandelt. In die Sodalösung gingen 5 g α-Benzoyl-β-oxycrotonäther; der natronlösliche Theil lieferte 8 g Benzoylessigäther. Der neutrale Rückstand wurde vom Acetophenon durch Destillation mit Wasserdämpfen befreit und nochmals in ätherischer Lösung mit Natronlauge behandelt, bis eine Probe desselben, in Alkohol

[34]) Liebig's Annalen **278**, 223.

[35]) Loc. cit.

[36]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1040.

gelöst, mit Eisenchlorid direct keine Rothfärbung mehr gab. Das neutrale Product wog 5 g. Mit einem Molekül Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bei 0° behandelt, lieferte dasselbe Essigäther, α-Benzoyl-β-oxycrotonäther (Hauptproduct) und Benzoylessigäther. Bei der Behandlung mit Phenylhydrazin (ein Molekül) in ätherischer Lösung schied sich Acetylphenylhydrazin in bei 127—128° schmelzenden Nadeln aus. Das neutrale Reactionsproduct bestand also aus einem Gemenge von β-Acetoxyisozimmtäther und α-Benzoyl-β-acetoxycrotonäther. Letztere Substanz entsteht in Folge der Einwirkung von Anhydrid auf den zuerst gebildeten α-Benzoyl-β-oxycrotonäther. Dieselbe wurde sowohl aus α-Benzoyl-β-oxycrotonäther und Essigsäureanhydrid, als auch aus Kupfer-α-Benzoyl-β-oxycrotonäther und Acetylchlorid dargestellt.

α-Benzoyl-β-oxycrotonäther und Essigsäureanhydrid.

32 g α-Benzoyl-β-oxycrotonäther und 42 g Essigsäureanhydrid wurden, wie oben angegeben, in Reaction gebracht. Die Entfernung des überschüssigen Anhydrids geschah durch Abdestilliren unter vermindertem Druck und durch Zerstören der letzten Spuren vermittelst Alkohol. Nicht angegriffener Benzoylessigäther wurde mit Soda ausgezogen. Aus den mittleren Sodaextracten schied sich beim Ansäuern eine geringe Menge Benzoylaceton aus, welches nach dem Trocknen auf einem Thonteller bei 58° schmolz. Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt ist 61°. Bei der Einwirkung von Wasserdampf auf den in Soda unlöslichen Antheil ging mit den Wasserdämpfen ein Oel über, welches mit Kupferacetat die bekannte Kupferverbindung des Benzoylessigäthers lieferte. Die Destillation wurde unterbrochen, der nicht flüchtige Rückstand in Aether gelöst und mit Natronlauge der Benzoylessigäther entfernt. Derselbe wog 4 g.

Das in Alkalien unlösliche braune Oel wog 10 g. Dasselbe war mit dem aus Kupferbenzoylacetessigäther und Acetylchlorid dargestellten α-Benzoyl-β-Acetoxycrotonäther identisch, wie aus

einer Spaltung der Substanz mit alkoholischem Natriumäthylat in Essigäther und Natriumbenzoylacetessigäther hervorging. Von einer Verbrennung der Verbindung wurde abgesehen, da sich dieselbe nicht analysenrein erhalten liess.

Oxalessigäther und Essigsäureanhydrid[37]).

21 g Oxalessigäther (Siedep. 126—128°, 20 mm Druck) und 21 g (zwei Moleküle) Essigsäureanhydrid wurden nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur sechs Stunden lang im Oelbade auf 115—120° erwärmt. Das Reactionsgemisch wurde sodann bei 20 mm Druck fractionirt. Zuerst gingen bei 40—58° Essigsäure und Anhydrid über, darauf Oxalessigäther bei 126—128°. Die letzte Fraction siedete zwischen 135° und 151°. Lebhafte Zersetzung zwang zur Unterbrechung der Destillation. Im Kolben verblieb ein erheblicher Rückstand von Condensationsproducten. Die zwischen 135° und 151° siedende Fraction wurde in Aether gelöst, mit Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der vom Aether befreite β-Acetoxyfumarsäureäther wog 2,5 g, gab keine Eisenchloridreaction und lieferte mit der berechneten Menge (ein Molekül) Phenylhydrazin versetzt Acetylphenylhydrazin vom Schmelzp. 126—127°. Der gebildete isomere α-Acetyl-β-oxyfumaräther wurde nicht berücksichtigt, da der Versuch gerade vor Schluss des Laboratoriums für die Sommerferien ausgeführt wurde.

Benzoylessigäther und Benzoësäureanhydrid.

Um einen klaren Einblick in die Einwirkung von Säureanhydriden auf den Benzoylessigäther zu gewinnen, wurde letztere Substanz mit Benzoësäureanhydrid in Reaction gebracht. Das Gemisch der beiden Körper (10 g Benzoylessigäther und 30 g Benzoësäureanhydrid) wurde 18 Stunden im Oelbade auf 150—160° erhitzt und das Reactionsproduct direct der Einwirkung von Wasserdämpfen unterworfen.

[37]) Vergl. Liebig's Annalen **276**, 222.

Im Destillat befanden sich Benzoëäther (etwa 1 g), Benzoësäure, Benzoylessigäther (1,5 g) und geringe Mengen Acetophenon. Die Destillation wurde unterbrochen, als nur noch Benzoësäure mit den Wasserdämpfen überging. Der Rückstand wurde mit kochendem Wasser ausgelangt, bis sich in dem Filtrat beim Erkalten keine Benzoësäure mehr ausschied. Der ätherischen Lösung des ölartigen Rückstandes vermochte eine Lösung von Natriumbicarbonat keine Benzoësäure mehr zu entziehen, Sodalösung nahm jedoch 5 g α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther vom Schmelzp. 112° auf. Letztere Substanz wurde in ihre bei 221° schmelzende Kupferverbindung übergeführt. Aus dem neutralen Antheile (3,5 g) liessen sich durch Umrühren mit Benzol 0,3 g Tribenzoylmethan und eine geringe Quantität Dehydrobenzoylessigäther gewinnen. Der Rest bestand aus einem bräunlichen, dicken Oel, welches nicht näher untersucht wurde. Das erhaltene Tribenzoylmethan schmolz, aus heissem Benzol umkrystallisirt, bei 223—224°. Dasselbe war in jeder Hinsicht identisch mit der aus Kupferdibenzoylmethan und Benzoylchlorid dargestellten Verbindung, von welcher weiter unten die Rede sein wird.

Die Resultate der obigen Versuche mit Anhydrid lassen sich, wie folgt, summiren:

1) Benzoylessigäther und Essigsäureanhydrid liefern Benzoylacetessigäther (20—30 pC.), ein Gemenge von β-Acetoxyisozimmtäther und α-Benzoyl-β-Acetoxycrotonäther (20 pC.), Acetophenon (15 pC.), Essigsäure, Essigäther und Benzoylessigäther (18—32 pC.).

2) Benzoylessigäther und Benzoësäureanhydrid geben Dibenzoylessigäther (50 pC.), geringe Mengen Tribenzoylmethan und Dehydrobenzoylessigäther, Benzoëäther, Benzoësäure, Benzoylessigäther und möglicherweise β-Benzoyloxyisozimmtäther.

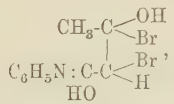
3) Die Reactionsproducte der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzoylacetessigäther sind α-Benzoyl-β-Acetoxycrotonäther (31 pC.), Benzoylessigäther (12 pC.), Benzoylaceton, Essigäther, Essigsäure und Benzoylacetessigäther.

4) Aus Oxalessigäther und Essigsäureanhydrid wurde der β-Acetoxyfumaräther (12 pC.) erhalten.

Vergleicht man die Einwirkung von Säureanhydriden auf die freien β-Ketonsäureäther (indem man von Zersetzungsproducten, wie Acetophenon, Benzoylaceton u. a., und von Nebenproducten, wie Essigäther und Benzoëäther, absieht) mit der von Acylchloriden auf ihre Metallverbindungen, so ergiebt sich eine vollkommene Analogie. In beiden Fällen entstehen sowohl am Sauerstoff acylirte als auch am Kohlenstoff acylirte Derivate. Es muss deshalb auch bei den freien β-Ketonsäureäthern gleichzeitig eine directe Acylirung sowie auch eine Addition von Säureanhydrid an der vorhandenen doppelten Bindung stattfinden.

Die obigen Versuche, bei welchen in verschiedenen Fällen 10—31 pC. des normalen Acetats erhalten wurden, beseitigen ferner vollkommen die Einwände von v. Pechmann[38]) und Claisen[39]) und liefern den einwurfsfreien Beweis dafür, dass die β-Ketonsäureäther in freiem Zustande Hydroxyl enthalten.

Nachdem die enorme Additionsfähigkeit der in den Acetessigäthersalzen vorhandenen doppelten Bindung durch die Versuche von Nef nachgewiesen worden ist, darf man annehmen, dass auch der freie Acetessigäther eine bedeutende Additionsfähigkeit besitzt, welche derjenigen des Kupferacetessigäthers etwas nachstehen muss. Acetessigätheranilid liefert bekanntlich ein Tribromid,



der freie Acetessigäther giebt, wie Freer gezeigt hat[40]), mit Bromwasserstoff ein unbeständiges Hydrobromid. In ganz analoger Weise entsteht mit Chlorwasserstoff, wie im hiesigen

[38]) Liebig's Annalen **278**, 223.
[39]) Liebig's Annalen **277**, 163.
[40]) Journ. f. pract. Chem. [2], **47**, 239.

Laboratorium von Dr. Curtiss beobachtet worden ist, das entsprechende Hydrochlorid

$$\begin{array}{c} CH_3\text{-}C\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown Cl\end{array} \\ | \\ RO_2CCH_2 \end{array},$$

das mit Alkohol in β-Aethoxyisocrotonäther

$$\begin{array}{c} CH_3\text{-}COC_2H_5 \\ | \\ HC\text{-}CO_2R \end{array}$$

übergeht.

Ja selbst beim Stehenlassen von Acetessigäther mit absolutem Alkohol tritt, nach den Beobachtungen von Dr. Curtiss, Addition von Alkohol und nachherige Abspaltung von Wasser ein, indem sich β-Aethoxyisocrotonäther bildet.

Auch die Entstehung von α-Chloracetessigäther nach der Methode von Allihn[41]) beruht auf einer Addition von Sulfurylchlorid an die im Acetessigäther vorhandene doppelte Bindung und darauffolgender Abspaltung von Salzsäure und schwefliger Säure.

Diese Thatsachen sind genügend, um klarzulegen, weshalb die Gegenwart eines freien Hydroxyls in den β-Ketonsäureäthern nicht, wie es bei vielen anderen Phenolen der Fall ist, durch Behandeln derselben mit Chloracetyl nachgewiesen werden kann: das Chloracetyl addirt sich zum grossen Theil an die vorhandene, sehr reactionsfähige, doppelte Bindung und es wird Salzsäure frei.

Tribenzoylmethan,

$$\begin{array}{c} C_6H_5.COH \\ \| \\ C_6H_5CO\text{-}C\text{-}COC_6H_5 \end{array}.$$

Wie oben mitgetheilt, bilden sich bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Benzoylessigäther geringe Mengen von Tribenzoylmethan. Behufs Identificirung der Verbindung wurde dieselbe aus Kupferdibenzoylmethan bereitet. Letzterer Körper ist ein hellgrünes Pulver, welches in allen organischen Lösungsmitteln ausser Chloroform unlöslich ist. Schmelzp. 234°.

[41]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 568.

Das Kupfersalz wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Luftbade bei 120° getrocknet. Dasselbe ist auffallend beständig. Verdünnte Säuren greifen es wenig an. Durch concentrirte Salzsäure wird beim kräftigen Umschütteln das Dibenzoylmethan in Freiheit gesetzt. Suspendirt man die Kupferverbindung in reinem, über Natrium getrocknetem Aether und fügt $^2/_3$ der berechneten Menge Benzoylchlorid hinzu, so lässt sich in der Kälte nur geringe Reaction wahrnehmen. Das ätherische Gemisch wurde einen Tag lang am Rückflusskühler erwärmt und dann wie bei dem entsprechenden Versuch mit Benzoylchlorid und Kupferbenzoylessigäther behandelt. Nicht angegriffenes Dibenzoylmethan befand sich in den Sodaextracten. Natronlauge nahm etwa die Hälfte des erhaltenen Tribenzoylmethans auf. Der Rest verblieb in der ursprünglichen ätherischen Lösung. 10 g Kupfersalz und 3,7 g Benzoylchlorid lieferten 5,5 g Tribenzoylmethan. Dasselbe schmolz, aus heissem Benzol umkrystallisirt, bei 224—225°.

0,1630 g, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,4823 CO_2 und 0,0750 H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_3$	Gefunden
C	80,49	80,71
H	4,88	5,11

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Benzol in langen, faserigen Nadeln. Das aus Benzoësäureanhydrid und Benzoylessigäther entstandene feste Product war in Bezug auf Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit mit ihr identisch. Beide Körper liessen sich, mit Natriumäthylat nach Claisen's[42]) Angabe behandelt, in ihre alkalilösliche Modification überführen.

Bei dieser Gelegenheit wurden auf Wunsch des Herrn Professor Nef die Versuche Claisen's mit Tribenzoylmethan[43]) und Dibenzoylaceton[44]) an der Hand seiner Abhandlungen mit Ausnahme der Rekrystallisation des Iso-dibenzoylacetons

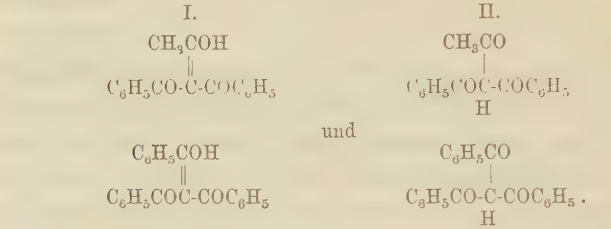
[42]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 117.

[43]) loc. cit.

[44]) Liebig's Annalen **277**, 184—196.

aus Kohlenstofftetrachlorid[45]) wiederholt. Auch die Ueberführung der erwähnten Verbindungen in ihre Kupfersalze wurde unterlassen. In Bezug auf die übrigen Details kann ich die Beobachtungen Claisen's bestätigen.

Claisen[46]) erklärt die beiden von einander trennbaren und in einander überführbaren Modificationen des Tribenzoylmethans und des Dibenzoylacetons durch die Formeln



Seine Gründe für diese Interpretation der Thatsachen sind folgende:

1) Die der Formel I entsprechende Modification löst sich in wässrigen Alkalien, giebt direct eine Eisenchloridreaction, zeigt (bei dem Dibenzoylaceton) ein anormales Verhalten beim Flüssigwerden und liefert mit Kupferacetat sofort eine Kupferverbindung.

2) Die nach der Formel II construirte Modification ist in wässrigen Alkalien weit weniger löslich, giebt (in Alkohol suspendirt) direct keine Färbung mit Eisenchlorid, und liefert erst nach mehrstündigem Stehen mit Kupferacetat das entsprechende Kupfersalz.

Zudem weisen die beiden Modificationen Unterschiede in Bezug auf Krystallform und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf[47]). Dieses sonderbare Verhalten ist beim Tribenzoylmethan bedeutend frappanter als beim Dibenzoylaceton.

Das wichtigste Argument Claisen's für seine Erklärungsweise ist das Verhalten der betreffenden Substanzen gegenüber

[45]) loc. cit. S. 195.

[46]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 117.

[47]) Liebig's Annalen **277**, 191 und 194.

wässrigen Alkalien. In dieser Beziehung wurde Folgendes gefunden:

1) Führt man alkallösliches Tribenzoylmethan vermittelst alkoholischen Natriumäthylats, nach der Angabe Claisen's, in seine alkalilösliche Modification[45]) über und trocknet dasselbe auf Thonplatten im Exsiccator über Schwefelsäure, so wird sie um so alkaliunlöslicher, je länger man sie stehen lässt. In einem getrockneten und gut verschlossenen Reagirrohre mehrere Monate lang aufbewahrt, hatte sie ihre Löslichkeit in Natronlauge fast vollständig verloren. Der sich in diesem Zustande befindende Körper wurde durch Schütteln und kräftiges Umrühren möglichst in Natronlauge gelöst, nicht in Lösung gegangene Substanz abfiltrirt und das Filtrat unter guter Kühlung langsam mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das ausgeschiedene Tribenzoylmethan wurde abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Dasselbe löste sich sofort mit Gelbfärbung in Natronlauge.

2) Die β-Naphtoësäure ist in Wasser unlöslich. In Natronlauge löst sich die krystallisirte Säure (Kahlbaum'sches Präparat) schwierig, leichter in Soda. Scheidet man die Verbindung aus ihrer Sodalösung mit Schwefelsäure aus, sammelt sie auf einem Filter und wäscht sie mit Wasser, so erhält man sie in einem Zustande, in welchem sie von Natronlauge viel leichter gelöst wird. Durch blosses Trocknen auf Thontellern wird sie wieder in Natron schwer löslich.

Diese Unterschiede der Löslichkeit in Soda beruhen jedenfalls auf rein physikalischen Ursachen. Aehnliche Unterschiede, wenn auch nicht so frappant, wurden bei einer ganzen Anzahl unlöslicher organischer Säuren beobachtet.

Es ist deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei dem Tribenzoylmethan und dem Dibenzoylaceton ganz ähnliche Verhältnisse obwalten, d. h. die Substanzen sind in einen physikalischen Zustand übergegangen, in welchem sie nicht

[45]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 117.

mehr durch Wasser resp. Alkalien benetzt werden. Die neutrale, sowie auch die ketonartige Natur der von Claisen erhaltenen Modificationen ist somit keineswegs bewiesen.

Soweit man aus den jetzigen Ansichten Claisen's klar werden kann, ist er von dem Gefühl durchdrungen, dass die β-Ketonsäureäther resp. die β-Polyketone[49]), sowie auch deren Salze[50]) sehr labil sind, und je nach der Temperatur oder dem angewandten Reagens sich als Ketone resp. Phenole verhalten, wofür aber absolut keine *chemischen* Beweise vorhanden sind.

Claisen betrachtet den Acetessigäther als ein Keton[51]); da sich aber dieser Körper (in ätherischer Lösung) sofort und vollständig bei 0^0 durch einmaliges Ausschütteln mit ganz verdünnter Natronlauge ausziehen lässt, so folgt mit logischer Consequenz nach den neuesten Ansichten Claisen's, und wie auch Nef früher hervorgehoben hat[52]), dass diese Substanz mit β-Oxyisocrotonäther identisch sein muss, weil die Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}C{=}O \\ \quad\quad | \\ RO_2CCH_2 \end{array}$$

nur völlig neutrale Eigenschaften besitzen kann.

In den diacylirten Abkömmlingen der Verbindungen von der allgemeinen Formel

$$\begin{array}{l} R\text{-}COH\ ^{53}) \\ \quad\quad \| \\ HCOCR' \end{array}$$

ist das eine Acyl an Kohlenstoff, das andere an Sauerstoff gebunden.

Von den in Rede stehenden Körpern sind bis jetzt sechs bekannt, nämlich: der dibenzoylirte Acetessigäther und das dibenzoylirte Acetylaceton von Nef[54]), das zweifach benzoylirte

[49]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1760; Liebig's Annalen **277**, 172 u. a.

[50]) Liebig's Annalen **277**, 183; er nimmt hier an, dass Natracetessigäther als CH_3-COCHNa-CO_2R fungiren kann.

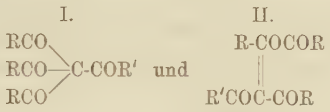
[51]) Liebig's Annalen **277**, 163 u. a.

[52]) Liebig's Annalen **266**, 67 und 113.

[53]) R = CH_3- oder C_6H_5-; R' = CH_3-, C_6H_5- oder -OC_2H_5.

[54]) Liebig's Annalen **266**, 52; **276**, 205; **277**, 69.

Benzoylaceton von Claisen[55]) und die in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen, Tribenzoylessigäther, Acetyldibenzoylessigäther und Benzoyl-diacetessigäther. Es handelt sich darum, eine Wahl zwischen den beiden möglichen Formeln



zu treffen. Nef[56]) sprach sich bereits vor Jahresfrist zu Gunsten der Formel

für den dibenzoylirten Acetessigäther resp. das dibenzoylirte Acetylaceton aus. Beide Formeln erklären gleich gut die neutrale Natur obiger Verbindungen. Fasst man jedoch ihr Verhalten gegen Natriumäthylat, Phenylhydrazin und Brom näher ins Auge, so zeigt es sich, dass die genannten Reagentien unter geeigneten Bedingungen stets das zuletzt eingeführte Acyl, sei dasselbe nun Benzoyl oder Acetyl, mit Intactlassung des Restes des Moleküls abspalten. Es lässt sich dies schwerlich mit Formel I in Einklang bringen. Ganz dasselbe Verhalten zeigen die neutralen Verbindungen, welche dem allgemeinen Ausdruck

entsprechen.

Natriumäthylat und Phenylhydrazin eliminiren das an Sauerstoff gebundene Radical (Acetyl, Benzoyl oder Carboxyäthyl), während der Rest des Moleküls unverändert zurückbleibt oder mit Phenylhydrazin in Reaction tritt.

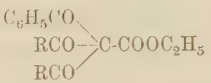
Ein entscheidender Beweis für die eine oder die andere Formel liesse sich durch successive Einführung zweier verschiedener Acyle in eine der Muttersubstanzen, beispielsweise

---

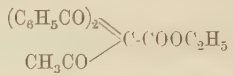
[55]) Liebig's Annalen **277**, 205.

[56]) Liebig's Annalen **276**, 205; **277**, 69.

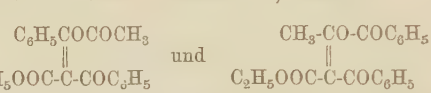
in den Benzoylessigäther erbringen. Käme z. B. dem diacylirten Benzoylessigäther die Constitution



zu, so sollte durch Acetylirung des Dibenzoylessigäthers und durch Benzoylirung des Benzoylacetessigäthers derselbe Körper, nämlich

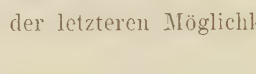


entstehen; im anderen Falle wären die resultirenden Producte chemisch total verschiedene Individuen, nämlich



Das Experiment hat, wie die nachstehenden Versuche zeigen, zu Gunsten der letzteren Möglichkeit entschieden.

α-Benzoyl-β-Acetoxyzimmtäther,



Die Darstellung dieser Verbindung geschah durch Zusammenbringen molekularer Mengen Kupfer-*α*-Benzoyl-*β*-oxyzimmtäther und Acetylchlorid in absolut ätherischer Lösung. Die Reaction vollzieht sich bei Zimmertemperatur. Nach eintägigem Stehen wurde der Aether langsam abdestillirt, das rückständige Oel in Aether gelöst, das Kupferchlorid abfiltrirt, und nicht angegriffene Ausgangssubstanz mit Natronlauge entfernt. 10 g Kupfersalz und 2,4 g Acetylchlorid lieferten 10 g *α*-Benzoyl-*β*-Acetoxyzimmtäther. Derselbe ist ein schwach bräunlich gefärbtes Oel, welches weder unzersetzt destillirt, noch zum Erstarren gebracht werden kann. Die Verbindung wurde ohne weitere Reinigung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0,2102 g gaben 0,5417 CO_2 und 0,1042 H_2O.
II. 0,1277 g „ 0,3290 CO_2 „ 0,0654 H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	71,01	70,33	70,26
H	5,86	5,51	5,69

Natriumäthylat zerlegt die Substanz in alkoholischer Lösung in Essigäther und Natrium-α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther. Die Spaltung wurde mit 3 g Substanz ausgeführt.

1,03 g Substanz, mit 0,33 g (ein Molekül) Phenylhydrazin in ätherischer Lösung behandelt, gab Acetylphenylhydrazin (Schmelzp. 127—128°) und α-Benzoyl-β-oxyzimmtäther. Letztere Verbindung wurde in beiden Fällen vermittelst ihres Schmelzpunktes (110—111°) und ihres Kupfersalzes (Schmelzpunkt 218—220°) identificirt.

Brom (zwei Atome) wird bei —18° von dem in Kohlenstofftetrachlorid gelösten α-Benzoyl-β-Acetoxyzimmtäther langsam unter Abspaltung von Acetylbromid absorbirt. Das Bromacetyl wurde durch seinen Geruch, durch Ueberführen in Essigäther vermittelst Alkohol und durch die Kakodylprobe nachgewiesen. Die Hauptmenge des Reactionsproductes wurde im Vacuum vom Kohlenstofftetrachlorid befreit. Die rückständige feste Verbindung liess sich durch Umkrystallisiren aus heissem, mit etwas Benzol versetztem Ligroïn reinigen. Dieselbe stellte längliche Tafeln vom Schmelzp. 109—110° dar und war identisch mit dem aus α-Benzoyl-β-Benzoyloxyzimmtäther gewonnenen α-Bromdibenzoylessigäther.

α-Benzoyl-β-benzoyloxycrotonäther,

$$\begin{array}{l} CH_3COOC_6H_5 \\ \| \\ C_2H_5COC\text{-}C\text{-}COC_6H_5 \end{array}.$$

Kupferbenzoylacetessigäther und Benzoylchlorid wirken in ätherischer Lösung selbst beim Erwärmen nur wenig auf einander ein. Es war deshalb bei der Darstellung der gewünschten Verbindung nothwendig, den Aether durch trocknes Benzol zu ersetzen und längere Zeit am Rückflusskühler auf circa 100° zu erhitzen. Kupferchlorid und nicht angegriffenes Ausgangs-

material wurden wie in dem vorhergehenden Versuche entfernt. Man destillirte den grösseren Theil des Benzols in einem getrockneten Luftstrome ab und verflüchtigte die letzten Spuren desselben sowie geringe Mengen von Benzoylchlorid mit Wasserdämpfen. Aus 9 g Kupfer-α-benzoyl-β-oxycrotonäther und 4,8 g Benzoylchlorid wurden 10 g neutrales Product erhalten. Dasselbe erwies sich mit dem von Nef[57]) aus Kupferacetessigäther und Benzoylchlorid erhaltenen dibenzoylirten Acetessigäther identisch. Natriumäthylat spaltete die Verbindung in alkoholischer Lösung nach 20 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur, wie Nef bereits fand, in Benzoëäther, Natriumbenzoat und ein noch nicht untersuchtes, natronlösliches Condensationsproduct.

Giesst man das alkoholische Reactionsgemisch von Natriumäthylat und dem dibenzoylirten Acetessigäther nach viertelstündigem Stehen bei —18° auf mit verdünnter Schwefelsäure versetztes Eis, extrahirt mit Aether und behandelt mit Natriumbicarbonat, Soda und Natronlauge in der angegebenen Reihenfolge, so erhält man Benzoëäther, Benzoylacetessigäther und Spuren von Benzoësäure. Mit Phenylhydrazin (ein Molekül) in ätherischer Lösung lieferte der α-Benzoyl-β-Benzoyloxycrotonäther Benzoylphenylhydrazin (Schmelzp. 167—168°) und (1,5)-Diphenyl-3-methyl-pyrazol-4-carbonsäureester (Schmelzpunkt 119—120°). Knorr und Blank[58]) geben für die Substanz den Schmelzp. 120—122° an.

2,75 g des dibenzoylirten Acetessigäthers in einer Lösung von Kohlenstofftetrachlorid bei —15° mit 1,3 g (zwei Atome) Brom versetzt, absorbirte das Brom allmählich unter Abspaltung von Benzoylbromid. Das resultirende bromirte Product ist sehr unbeständig, wie auch Nef[59]) gefunden hat, denn nach dem Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft lässt sich in dem Rückstand nur Benzoësäure nachweisen.

[57]) Liebig's Annalen **266**, 99—101.

[58]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 312.

[59]) Mündliche Mittheilung.

Vergleicht man den acetylirten Dibenzoylessigäther mit dem benzoylirten Benzoylacetessigäther in Bezug auf ihr Verhalten gegen die oben angewandten Spaltungsreagentien, so kann man sich der Schlussfolgerung nicht entziehen, dass in denselben zwar isomere aber nicht identische Körper vorliegen. Natriumäthylat, Phenylhydrazin und Brom eliminiren aus ersterem Acetyl, aus letzterem Benzoyl.

Der Eingangs dieses Abschnittes aufgestellte Satz wäre somit bewiesen.

Der benzoylirte Benzoylacetessigäther ist, wie schon oben hervorgehoben wurde, mit dem dibenzoylirten Acetessigäther identisch. Diese Thatsache rechtfertigt es, für den in Rede stehenden Körper die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3COCOC_6H_5 \\ \| \\ C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COC_6H_5 \end{array} \quad \text{und nicht} \quad \begin{array}{l} C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \| \\ C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COCH_3 \end{array},$$

für die Metallsalze des Benzoylacetessigäthers die Construction

$$\begin{array}{l} CH_2COm \\ \| \\ C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COC_6H_5 \end{array} \quad \text{und nicht} \quad \begin{array}{l} C_6H_5COm \\ \| \\ C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COCH_3 \end{array}$$

auszusprechen.

Der freie Benzoylacetessigäther, dessen hydroxylirte Natur besonders durch sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid bewiesen wird[60]), ist demnach

$$\begin{array}{l} CH_2COH \\ | \\ C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COC_6H_5 \end{array} \quad \text{und nicht} \quad \begin{array}{l} C_6H_5COH \\ | \\ C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COCH_3 \end{array}.$$

In Bezug auf das Benzoylaceton, das benzoylirte Acetylaceton und das dibenzoylirte Aceton hat Nef[61]) bereits vor Jahresfrist dargethan, dass denselben die Formeln

$$\begin{array}{l} CH_2COH \\ \| \\ HC\text{-}COC_6H_5, \end{array} \quad \begin{array}{l} CH_3COH \\ \| \\ CH_3COC\text{-}COC_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3COH \\ \| \\ C_6H_5COC\text{-}COC_6H_5 \end{array}$$

zukommen.

[60]) ~~Liebig's~~ Abhandlung S. ~~61.~~ 28

[61]) Liebig's Annalen **277**, 74.

Es ist eine bis jetzt noch nicht erklärte Thatsache, dass in denjenigen β-Ketonsäureäthern und 1,3-Diketonen, in denen sowohl Acetyl als Benzoyl vorhanden ist, das Hydroxyl an

$$CH_3C- \quad \text{und nicht an} \quad C_6H_5C-$$
$$\| \qquad\qquad\qquad\qquad \|$$

haftet.

Da die oben genannten, dem allgemeinen Ausdrucke

$$\begin{array}{l} R\text{-}COCOR \\ | \\ R'COC\text{-}COR \end{array}$$

entsprechenden Verbindungen[62]), wie der α-Benzoyl-β-benzoyloxyzimmtäther, ungesättigter Natur sind, so kommt denselben auf Grund der Wislicenus'schen Theorie die Configuration

$$\begin{array}{lll} \text{I.} & & \text{II.} \\ R\text{-}COCOR & & R\text{-}C\text{-}O\text{-}COR \\ \| & \text{oder} & \| \\ R'COCCOR & & RCO\text{-}C\text{-}COR' \end{array}$$

zu. Mit Sicherheit lässt sich bei der jetzigen Kenntniss dieser Körper keine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten treffen. Das Verhalten des dibenzoylirten Acetessigäthers gegen Phenylhydrazin unter Bildung von (1,5)-Diphenyl-3-Methylpyrazol-4-carbonsäureäther macht Configuration I wahrscheinlicher. Wäre die betreffende Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}COCOC_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5CO\text{-}C\text{-}COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{und nicht} \quad \begin{array}{l} CH_3\text{-}COCOC_6H_5 \\ | \\ C_2H_5OOCC\text{-}COC_6H_5 \end{array},$$

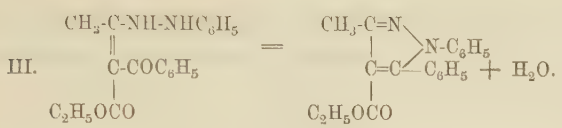
so liesse sich durch Einwirkung von Phenylhydrazin die Bildung eines Pyrazolon- und nicht eines Pyrazolderivates erwarten.

Die Reaction verläuft nach folgendem Schema:

$$\text{I.} \quad \begin{array}{l} CH_3\text{-}C\text{-}O\text{-}COC_6H_5 \\ \| \\ C\text{-}COC_6H_5 \\ | \\ C_2H_5OCO \end{array} + \begin{array}{l} H_2N \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CO\text{-}NH \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3\text{-}C\text{-}OH \\ \| \\ C.COC_6H_5 \\ | \\ C_2H_5OCO \end{array}$$

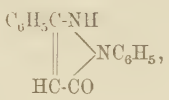
$$\text{II.} \quad \begin{array}{l} CH_3\text{-}C\text{-}OH \\ \| \\ C\text{-}COC_6H_5 \\ | \\ C_2H_5OCO \end{array} + H_2N.NHC_6H_5 = \begin{array}{l} CH_3\text{-}C\text{-}NH\text{-}NHC_6H_5 \\ \| \\ C\text{-}COC_6H_5 \\ | \\ C_2H_5OCO \end{array} + H_2O$$

[62]) R = CH_3- oder C_6H_5-. R' = CH_3-, C_6H_5- oder -OC_2H_5.



Dass das Pyrazol wirklich (1,5)-Diphenyl-3-methyl-pyrazol-4-carbonsäureester ist, hat Knorr[63]) neuerdings bewiesen.

Der β-Carbäthoxyisozimmtäther liefert mit Phenylhydrazin (1,5)-Diphenylpyrazolon,



wodurch die Configuration

für die neutralen monoacylirten Abkömmlinge und für die Metallsalze der β-Ketonsäureäther und der 1,3-Diketone wahrscheinlich wird.

Verfolgt man die Einwirkung von Acylhaloïden auf die Metallverbindungen der der Formel

entsprechenden Körper vom Standpunkte der Theorie von Wislicenus[64]), so folgt die oben aufgestellte Configuration mit logischer Consequenz. Als Beispiel mag die Bildung des α-Benzoyl-β-benzoyloxycrotonäthers und des β-Benzoyloxyisocrotonäthers aus Kupferacetessigäther und Benzoylchlorid dienen. Kupferacetessigäther besitzt, wie schon von Nef[65]) auseinander-

[63]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 111.

[64]) Dasselbe gilt auch für die Einwirkung mit Alkylhaloïden; die monoalkylirten Acetessigäther resp. Benzoylessigäther-Derivate sind deshalb als Derivate des Crotonäthers resp. Zimmtäthers zu betrachten.

[65]) Liebig's Annalen **276**, 224.

gesetzt wurde, und wie auch aus dem Verhalten des β-Carbäthoxyisozimmtäthers gegenüber Phenylhydrazin hervorgeht, die Configuration

$$\begin{matrix} CH_3COcu^{66}) \\ \| \\ HCCOOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Die Einwirkung von Benzoylchlorid verläuft in folgenden Phasen:

I.
$$\begin{matrix} CH_3COcu \\ \| \\ HC\text{-}COOC_2H_5 \end{matrix} + ClCOC_6H_5 =$$

$$\begin{matrix} Cl \\ CH_3COcu \\ | \\ H\text{-}C\text{-}COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \text{durch Rotation} \longrightarrow \begin{matrix} cu \\ O \\ | \\ Cl\text{-}C\text{-}CH_3 \\ | \\ H\text{-}C\text{-}COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Additionsproduct

II.
$$\begin{matrix} cu \\ O \\ Cl\text{-}C\text{-}CH_3 \\ | \\ H\text{-}C\text{-}COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} = HCl + \begin{matrix} cuO\text{-}C\text{-}CH_3 \\ \| \\ C_6H_5CO\text{-}C\text{-}COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Kupfer-α-Benzoyl-β-oxycrotonäther.

III.
$$\begin{matrix} CH_3\text{-}COcu \\ \| \\ C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COC_6H_5 \end{matrix} + Cl\text{-}COC_6H_5 = cuCl + \begin{matrix} CH_3\text{-}C\text{-}O\text{-}COC_6H_5 \\ \| \\ C_2H_5OOC\text{-}C\text{-}COC_6H_5, \end{matrix}$$

α-Benzoyl-β-benzoyloxycrotonäther.

IV.
$$\begin{matrix} CH_3\text{-}COcu \\ \| \\ HCCOOC_2H_5 \end{matrix} + ClCOC_6H_5 = cuCl + \begin{matrix} CH_3\text{-}COCOC_6H_5 \\ \| \\ HC\text{-}COOC_2H_5. \end{matrix}$$

β-Benzoyloxyisocrotonäther.

Wie bereits erwähnt, ist die hier angenommene Configuration obiger neutraler Körper noch nicht als bewiesen zu betrachten. Es ist meine Absicht, den angedeuteten Gedankengang während

[66]) cu = $^1/_2$ Atom Cu.

der nächsten Jahre experimentell zu verfolgen und, wo möglich, die Raumisomeren der besprochenen Verbindungen darzustellen. Ich ersuche deshalb die Fachgenossen, mir dieses Gebiet bis auf Weiteres überlassen zu wollen.

In Bezug auf die eigentlichen, noch hypothetischen triacylirten Essigäther, wie Tribenzoylessigäther $(C_6H_5CO)_3C\text{-}COOC_2H_5$, geht aus dem Mitgetheilten hervor, dass sich dieselben auf dem bisher eingeschlagenen Wege nicht gewinnen lassen.

Buchdruckerei d. Leipz. Tagebl. (E. Polz), Leipzig.